

PAT-NO: JP406326270A  
DOCUMENT-  
IDENTIFIER: JP 06326270 A  
TITLE: CAPACITOR, ELECTRODE STRUCTURE, AND SEMICONDUCTOR  
MEMORY  
PUBN-DATE: November 25, 1994

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
FUKUDA, YUKIO	
AOKI, KATSUHIRO	
NISHIMURA, AKITOSHI	
NUMATA, KEN	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TEXAS INSTR JAPAN LTD	N/A

APPL-NO: JP05136788

APPL-DATE: May 14, 1993

INT-CL (IPC): H01L027/108 , H01L027/04

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To effectively prevent or decrease the phenomenon that, when a ferroelectric layer is formed, first component as the basic component of the layer diffuses via a second electrode layer, by forming a diffusion barrier layer functioning as the diffusion barrier for the first component, so as to be adjacent to the second electrode layer.

CONSTITUTION: A lower electrode 16 of a ferroelectric film 17 composed of lead titanate zirconate (PZT) consists of platinum, titanium and its intermetallic compound. A tungsten layer 18 functioning as the diffusion barrier for lead is formed under the

lower electrode 16. By the effect of the diffusion barrier layer 18, it can be effectively prevented or decreased that Pb as the basic metal component diffuses from the lower electrode 16 into a barrier metal layer 13 or further a lower wiring layer 3 and a silicon layer 1, when the PZT film 17 is formed (the film is dried or the film is oxidized and sintered).

COPYRIGHT: (C)1994, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-326270

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 27/108  
27/04

識別記号 庁内整理番号  
C 8832-4M  
7210-4M

F I  
H 01 L 27/10

技術表示箇所  
325 J

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平5-136788  
(22)出願日 平成5年(1993)5月14日

(71)出願人 390020248  
日本テキサス・インスツルメンツ株式会社  
東京都港区北青山3丁目6番12号 青山富  
士ビル  
(72)発明者 福田 幸夫  
茨城県稟敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・インスツルメンツ株式会社内  
(72)発明者 齡木 克裕  
茨城県稟敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・インスツルメンツ株式会社内  
(74)代理人 弁理士 佐々木 聖孝

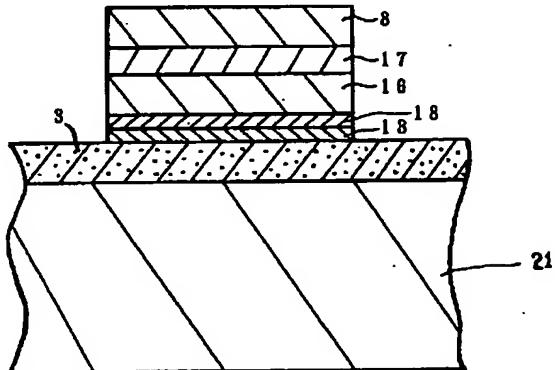
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャパシタ、電極構造及び半導体メモリ装置

(57)【要約】

【構成】 第1成分(Pb)と第2成分(Ti)とを含有するPZT強誘電体層17と、この強誘電体層の下側に形成されかつ特定元素( Pt)とTi及びこれらの化合物からなる下部電極層16と、この下部電極層の下側に形成されかつPbに対する拡散バリアとして機能する拡散バリア層18とを有するキャパシタと、その電極構造。

【効果】 PZT等の強誘電体層の組成の変動を抑えてその本来の性能を維持し、製膜の簡略化及び安定化、電気的特性の劣化等、下地への悪影響を防止できるキャパシタと、電極構造、更には半導体メモリ装置を提供できる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の電極層と、この第1の電極層に接して形成されかつ少なくとも第1成分と第2成分とを含有する強誘電体層と、この強誘電体層を介して前記第1の電極層の対極電極として形成されかつ特定元素と前記第1成分及び／又は前記第2成分とこれらの化合物との少なくとも一方からなる第2の電極層と、この第2の電極層に接して形成されかつ前記第1成分に対する拡散バリアとして機能する拡散バリア層とを有するキャバシタ。

【請求項2】 強誘電体層が鉛からなる第1成分とチタンからなる第2成分とを含有するチタン酸ジルコン酸鉛層であり、第2の電極層が白金及び／又はパラジウムと鉛及び／又はチタンとの金属間化合物からなり、拡散バリア層がタンクステン及び／又はルテニウムからなる、請求項1に記載したキャバシタ。

【請求項3】 強誘電体層を構成する元素が第2の電極層中に添加されている、請求項1又は2に記載したキャバシタ。

【請求項4】 拡散バリア層を挟んで、第2の電極層の反対側に、チタン及び／又はチタン合金とタンタル及び／又はタンタル合金との少なくとも一方からなるバリアメタル層が形成されている、請求項1～3のいずれかに記載したキャバシタ。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載した第2の電極層と拡散バリア層とを有する電極構造。

【請求項6】 請求項4に記載したバリアメタル層を有する、請求項5に記載した電極構造。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載したキャバシタ及び／又は請求項5又は6に記載した電極構造を有する半導体メモリ装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、強誘電体層（特にチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）膜）を有するキャバシタと、電極構造及び半導体メモリ装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 例えばダイナミックRAMのメモリセルのキャバシタを構成する絶縁膜（誘電体膜）としては、 $SiO_2$  と  $Si_3N_4$  と  $SiO_2$  とが順次積層された構造のONO膜が使われている。

【0003】 しかし、このONO膜の実効的な比誘電率は約5程度と小さいため、256Mb以降の大容量メモリに適用した場合、面積的な制約下でキャバシタ誘電体膜の膜厚を薄くしたり、面積を拡張するために複雑な形状が要求される等、プロセス的に大きな困難を伴う。

【0004】 これに対して、ペロブスカイト結晶構造型の強誘電体材料は、比誘電率が数100から数1000と極めて大きいことから、将来のダイナミックRAM用

2

のキャバシタの絶縁膜材料として注目されている。

【0005】 こうした強誘電体材料のうちPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>で示されるPZT膜を用いた従来のキャバシタは、下記の如くに構成されている。

【0006】 図13は、キャバシタを概略的に示すものであり、図中の21は絶縁基板、3は下部配線層（ポリシリコン）、13はバリアメタル層、6は下部電極、7はPZT膜、8はアルミニウム上部電極を示している。

【0007】 このキャバシタにおいて、PZT膜7はCVD法（化学的気相成長法）、スバッタ法あるいはゾルゲル法等により形成されるが、PZTが酸化物であることから、その形成は酸素雰囲気中で行われる。このため、下部電極6としては、耐酸化性の優れた金属材料である白金（Pt）やパラジウム（Pd）が用いられている。

【0008】 ところが、従来、PtやPd電極上にPZTを形成しようとした場合、得られるPZT膜は、その基本的元素である鉛（Pb）とチタン（Ti）が異常に不足してしまうという問題があった。このため、得られたPZT膜は、強誘電体材料としての性能指標である残留分極密度や抗電界強度等の特性が著しく劣化してしまう。

## 【0009】

【発明に至る経過】 上記のように、PZT膜中でPbとTiが不足する原因を本発明者が検討したところ、材料分析の結果、以下のようにその原因が明らかになった。

【0010】 まず、Pbに関しては、従来、Pbの蒸気圧がPZTの形成温度（焼結温度）で比較的高いことから、膜の表面から蒸発するためと考えられていた。しかし、分析の結果、PZT中のPbは下部電極やバリアメタル層へ激しく拡散して、これらと金属間化合物を形成し、さらには下部配線のポリシリコン中にまで拡散していることが明らかになった。

【0011】 一方、Tiが不足する原因は、PZTの形成温度において、下部電極であるPdやPtとバリアメタルであるTiとが相互拡散してこれらの金属間化合物を形成するためであり、この過程において、金属間化合物の熱力学的安定相に対して不足する分のTi原子がPZTから供給されるためである。

【0012】 こうした分析結果を図14～20について詳述すると、本発明者は、PZT薄膜の焼結過程において起こる現象をSIMS法等を用いて以下に述べるように検討した結果、焼結過程において下地電極（Pt/Ti）とPZT原料との間で複雑な反応が起き、PZTの構成元素であるPbとTiの組成ずれが起きていることが判明したのである。

【0013】 分析に際して、次の(1)～(3)の測定を行った。

(1) 窒素雰囲気中にて、Pt（膜厚200nm）/Ti（膜厚50nm）/SiO<sub>2</sub>（膜厚100nm）/Si基板に、400°C、

600°C、800°Cで1時間の熱処理を施し、X線回折法によって生成物質を解析した。

【0014】(2) Pb (0.1mol/l) : Ti (0.05mol/l) : Zr (0.05mol/l) 及びDEA (ジエタノールアミン) (1.4mol/l) からなるゾルゲル溶液を420°Cで熱分解させることによって生成させたPZTアモルファス粉末を試料として、常温から900°Cの温度範囲における熱重量測定(TGA)を行い、PZT粉末からの成分蒸発量を調べた。

【0015】(3) Si基板上に形成したSiO<sub>2</sub>/Ti/Pt膜上に上記の溶液をスピンドルコート法によって塗布し、600°C、1時間の焼結処理を施して膜厚2400ÅのPZT薄膜を形成した。この試料の深さ方向の濃度分布をSIMS法により調べた。また、基板上に乾燥ゲル膜、アモルファス膜、及び異なる条件で焼結処理を施して形成した膜厚1000ÅのPZT薄膜の鉛の深さ方向濃度分布を図18に示すようにXPSによって調べた。

【0016】これらの測定結果をそれぞれ説明する。

【0017】Pt/Ti膜の熱反応について：図14に、窒素雰囲気にて熱処理を施したPt/Ti膜のX線回折パターンの温度依存性を示す。熱処理温度の上昇に伴い、TiO<sub>2</sub>(Rutile)の(101)回折とPtの(200)回折のピーク強度が強くなっている。400°Cで熱処理を施した試料では、Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>(Triclinic)の(200)回折が見られ、800°Cで熱処理を施した試料では、TiO<sub>2</sub>(Rutile)の(110)回折が見られる。

【0018】図15に38~42度のX線回折パターンを示す。未熱処理の試料ではPtの(111)回折ピークである39.68度が見られる。400°Cで熱処理を施した試料では、このピークが高角度側の39.86度にシフトしている。600°Cで熱処理を施した試料では、Pt-Ti金属間反応によって形成されたPt<sub>3</sub>Tiの(004)回折と考えられる39.96度にシフトしている。さらに、800°Cで熱処理をした試料もまた同じ回折角39.96度を示している。

【0019】以上のように、Pt/Ti膜の熱処理における反応過程は、温度に依存して複雑な挙動を示す。

【0020】PZT粉末の熱重量測定(TGA)について：図16に、溶液を420°Cで熱分解することによって形成させたPZTアモルファス粉末の熱重量測定結果を示す。室温から200°Cの温度範囲における重量減少は、粒子表面に吸着した水分やCO<sub>2</sub>などの離脱によるものと考えられる。700°Cまでは顕著な重量変化は見られないが、700°C以上でわずかな重量減少が見られる。900°Cにおいて0.4wt%の重量減少が見られる。PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>のPbの総重量は63.9wt%であることを考えると、この重量の減少がPbの蒸発によるとしても、PZT薄膜のPb濃度変化にはほとんど影響を与えないことがわかる。

【0021】SIMSによるPZT薄膜の組成分析につ

いて：図17に、SIMSで分析したPb、Zr、Ti、Ptの深さ方向の二次イオン強度分布を示す。

【0022】a) Pbの二次イオン強度分布：Pbの仕込組成が20at%であるのに対して、膜の深さ中央部で5~6at%と極めて低い値を示している。さらに基板側を見ると、PbはPt/Ti層を通過して下層のSiO<sub>2</sub>やSi基板にまで達している。

【0023】b) Zrの二次イオン強度分布：Zrの二次イオン強度は深さ依存性を示さず、一定である。さらに、Pt層への拡散も少なく、分析時のスパッタリングにより発生する界面の不均一さを考慮すると、Pt層へのZrの拡散量は無視できると考えられる。

【0024】c) Tiの二次イオン強度分布：TiとPtの二次イオン強度を見ると、Pt層内にTiが侵入していることが判る。さらに、X線回折法の結果で明らかになったように、これらの金属間化合物を形成したと考えられる。

【0025】PZT層のXPS分析について：図18に、Pt/Ti膜上に形成した乾燥ゲル膜、アモルファス膜及び異なる条件で形成したPZT膜の表面近傍におけるPb濃度のXPS分析結果を示す。最表面におけるPb濃度が15~21at%であるのに対して、5nm~120nmエッティングした後の濃度は成膜条件にかかわらず5~6at%まで著しく減少している。これより、Pb濃度の著しい不足は、乾燥ゲルの形成過程、すなわち、170°Cの低温時において既に発生していたことが明らかになった。

【0026】以上の結果を考察すると、以下の如くである。

30 【0027】Pt/Ti電極の反応：図19に示したPt-Ti系平衡状態図によると、PtとTiはPt<sub>8</sub>Ti、Pt<sub>3</sub>Ti、Pt<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>、PtTi、PtTi<sub>3</sub>などの金属間化合物を形成する。

【0028】PZTとPt/Ti膜間の反応：図20に示したPt-Pb平衡状態図からPbの挙動を考察する。PtとPbは290°C以下でPtPb<sub>4</sub>、PtPb及びPt<sub>3</sub>Pbなどの金属間化合物を形成する。上述したXPSの分析結果によると、Pbは乾燥ゲルの形成温度である170°CでPt層に向かって拡散しているが、SIMSの分析結果ではPt層に蓄積されていない。このことは、600°CではPtPb<sub>4</sub>よりもPtTi<sub>3</sub>の方が、熱力学的に安定であることを示唆している。

【0029】Pb濃度が仕込組成より低くなる現象について、一般には、焼結処理の際にPZT膜表面からPbまたはPbOとして蒸発していくものと考えられている。しかし、実際にはPZT膜表面からの蒸発量はわずかであって、以上の分析結果からみて、そのほとんどが基板に拡散している。さらに、Si中でもPbが検出されていることから、Pt/Ti層を通過したPbはSiO<sub>2</sub>に固溶し、さらにSi基板へと拡散する。

50

【0030】図19に示したPt-Ti平衡状態図からTiの挙動を考察する。上述したように、基板のPtとTiは、熱処理によって主にPt<sub>3</sub>Tiを形成する。Pt/Ti膜上でPZT薄膜を焼結すると、PtとTiが金属間化合物を形成するのと同時に、PZT膜中のTiもPt層に吸収されて金属間化合物を形成するものと考えられる。従って、PZT膜中のTi濃度の低減を防止するためには、Pt膜厚は可能な限り薄くすること及びTiの目減り量を考慮してゾルゲル原料の仕込組成を設定する必要がある。

【0031】以上、Pt/Ti膜上にPZT薄膜を形成する過程において起こる反応をSIMS、XPS、XRDを用いて解析した。これをまとめると、特にゾルゲル法によって形成されるPZT膜の組成は、熱処理に伴うPbの基板側への拡散とTi-Pt間の反応に大きく影響される。特にPbの拡散現象は170°C程度の低温においても著しい。Ti濃度の減少は、焼結処理時に発生するPtとの合金反応に起因する。また、PZT膜中のZrはPt層に対して極めて安定である。

### 【0032】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PZT等の強誘電体層の組成の変動を抑えてその本来の性能を維持し、製膜の簡略化及び安定化、電気的特性の劣化等、下地への悪影響を防止できるキャバシタと、電極構造、更には半導体メモリ装置を提供することにある。

### 【0033】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、第1の電極層と、この第1の電極層に接して形成されかつ少なくとも第1成分と第2成分とを含有する強誘電体層と、この強誘電体層を介して前記第1の電極層の対極電極として形成されかつ特定元素と前記第1成分及び/又は前記第2成分とこれらの化合物との少なくとも一方からなる第2の電極層と、この第2の電極層に接して形成されかつ前記第1成分に対する拡散バリアとして機能する拡散バリア層とを有するキャバシタに係るものである。

【0034】本発明のキャバシタにおいて、強誘電体層が鉛からなる第1成分とチタンからなる第2成分とを含有するチタン酸ジルコニア層であり、第2の電極層が白金及び/又はパラジウムと鉛及び/又はチタンとの金属間化合物からなり、拡散バリア層がタンクスチン及び/又はルテニウムからなることが望ましい。

【0035】また、強誘電体層を構成する鉛等の構成元素が第2の電極層中に添加されているのがよい。

【0036】また、拡散バリア層を挟んで第2の電極層の反対側に、チタン及び/又はチタン合金とタンタル及び/又はタンタル合金との少なくとも一方からなるバリアメタル層が形成されているのがよい。

【0037】本発明はまた、上記の第2の電極層と拡散バリア層とを有し、更に望ましくは上記のバリアメタル層を有する電極構造も提供するものである。

【0038】更に、本発明は、上記のキャバシタ及び/又は電極構造を有する半導体メモリ装置、例えばダイナミックRAMも提供するものである。

### 【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例について説明する。

【0040】図1は、PZT強誘電体膜を用いた本発明によるキャバシタの一例を概略的に示すものである。

【0041】このキャバシタにおいて特徴的な構成は、図13に示した従来例と比べて、チタン酸ジルコニア（PZT）からなる強誘電体膜17の下部電極16が白金（Pt）とチタン（Ti）及びその金属間化合物からなり、かつ、この下部電極16下に鉛（Pb）に対する拡散バリアとして機能するタンクスチン（W）層18が設けられていることである。

【0042】拡散バリア層18と下部配線層3との間に、チタン（Ti）及び/又はチタン合金（例えば窒化チタン（TiN））からなるバリアメタル層13が設けられ、また上部電極8がアルミニウム（又はTi）で形成されている点は、従来例と同様である。また、下部配線

層3はポリシリコン層からなっていてよいが、図2のように、例えばP-型シリコン基板1に拡散法で形成されたN+型半導体領域3であってもよい（但し、図中の10は絶縁膜である）。

【0043】上記の強誘電体膜（PZT膜）17は後述のゾルゲル法や、CVD法又はスパッタで膜厚500~10,000Åに製膜してよい。また、上記の下部電極16の膜厚は500~10,000Åがよい。

【0044】また、上記の拡散バリア層18の膜厚は100~10,000Å、バリアメタル層13の膜厚は100~10,000Åであることが望ましい。また、上部電極8の膜厚は100~100,000Åとしてよい。これらの各層18、13、8はそれぞれ、公知のスパッタリング法や真空蒸着法によって形成することができる。

【0045】本例によれば、上記した如く、拡散バリア層18の存在によって、PZT膜17の形成時（膜乾燥時や酸化焼結時等）においてその基本金属成分であるPbが下部電極16からバリアメタル層13、更には下部配線層3やシリコン層1へ拡散することを効果的に防止若しくは減少させることができる。

【0046】また、下部電極16をPtとTiとの金属間化合物で形成しているため、この下部電極の構成金属元素が既に熱力学的に安定した相をなしていて、Ti原子が十分に存在していることになる。この結果、PZT膜17からはもはやTi原子が下部電極16へ供給されることなく若しくはその供給量が大幅に減少する。

【0047】図3には、本例のキャバシタ構造について、図17で述べたと同様にしてPb、Zr、Ti、Pt、更にはWの深さ方向の二次イオン強度分布の分析結果を示す。これによれば、次のことが明らかである。

50 【0048】a) Pbの二次イオン強度分布：PbのP

ZT層内での二次イオン強度が図17のそれと比較すると、強度は高くて減少はみられず、そしてPbはW層内で著しく減少しており、下層のSiO<sub>2</sub>やSi基板にまで達しておらず、W層のPbバリヤー効果が大である。【0049】b) Zrの二次イオン強度分布：Zrは深さ依存性を示さず、一定である。さらに、Pt-Ti層への拡散も少なく、Pt-Ti層へのZrの拡散量は無視できると考えられる。

【0050】c) Tiの二次イオン強度分布：Tiの二次イオン強度はPZT層内では図17のそれと比較すると、強度は殆ど変化がない。

【0051】以上の分析結果から、本例のキャバシタ及びその電極構造によって、次の(1)～(5)に示す顕著な効果をもたらすことができる。

【0052】(1) PZT膜の膜組成が維持され、化学量論比の強誘電体薄膜が得られるため、優れた電気的特性(高残留分極密度、低抗電界強度、低リーク電流密度、高絶縁耐圧等)が得られる。

【0053】(2) 強誘電体薄膜の形成時にPbやTiを過剰に供給する必要がないことから、製膜法の簡略化、安定化が図れる。

【0054】(3) 一般に、強誘電体材料の構成元素はシリコン基板に拡散した場合、電気的特性の劣化要因となるが、これを防止できる。

【0055】(4) 下部電極を薄くしても、Tiの拡散が効果的に防止されるため、下部電極の厚みを極力薄くでき、このため、貴金属であるPtの使用量を軽減できる。

【0056】(5) 最も単純でありながら、強誘電体薄膜の形成に対して安定な電極構造を形成できる。

【0057】本例によるキャバシタ及びその電極構造は、上記した顕著な効果を奏すことから、半導体メモリ装置、例えばダイナミックRAMのメモリセルのキャバシタ(例えばスタック型のもの)に用いると極めて有利である。図4及び図5に、ダイナミックRAMのメモリセルの一例を示す。

【0058】P-型シリコン基板1の一主面には、フィールド酸化膜2で区画された素子領域が形成され、ここに、MOSトランジスタからなるトランスマッピングゲートTRとキャバシタCAPとからなるメモリセルM-CELが設けられている。

【0059】トランスマッピングゲートTRにおいては、N<sup>+</sup>型ソース領域3とN<sup>+</sup>型ドレイン領域4が不純物拡散でそれぞれ形成され、これら両領域間にはゲート酸化膜5を介してワードラインWLが設けられ、ドレイン領域4にはSiO<sub>2</sub>等の絶縁層9、10のコンタクトホール11を介してビットラインBLが接続されている。

【0060】キャバシタCAPはスタック型と称されるものであって、ソース領域3上には絶縁層10のコンタクトホール12を介してバリアメタル層13、拡散バリア層1

8、下部電極16が接続され、この下部電極上にPZT強誘電体膜17及び上部電極8が順次積層されている。

【0061】キャバシタCAPを構成する強誘電体膜17は、後述する原料溶液を用い、ソルゲル法で形成した膜厚2400ÅのPZT、即ちPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>膜からなっている。また、下部電極16は、例えば膜厚2,000ÅのPt、Ti及びこれらの金属間化合物からなり、拡散バリア層18は膜厚1,000ÅのW層からなり、バリアメタル層13は膜厚1,000ÅのTi層からなっている。また、強誘電体膜と接する上部電極8は膜厚10,000Åのアルミニウム(またはPt)層からなっている。

【0062】次に、このメモリセルM-CELの作製方法を図6～図12について説明する。

【0063】まず、図6のように、P-型シリコン基板(ウェハ)1上に選択酸化法によりフィールド酸化膜2を形成し、熱酸化法によるゲート酸化膜5及び化学的気相成長法によるポリシリコンワードラインWLをそれぞれ形成し、更に、As等のN型不純物の熱拡散でN<sup>+</sup>型ソース領域3及びドレイン領域4をそれぞれ形成する。

【0064】そして、全面に化学的気相成長法で堆積させたSiO<sub>2</sub>絶縁層10に対し、ソース領域3上にフォトリソグラフィでコンタクトホール12を形成する。

【0065】次いで、コンタクトホール12においてソース領域3に接合するように、Tiバリアメタル層13、W拡散バリア層18、Ti/Pt下部電極層16を順次スパッタリングによって全面に形成する。

【0066】次いで、これらの各層をフォトリソグラフィで図7のように同一パターンにパターニングする。

【0067】次いで、図8のように、下部電極16を含め全面にスピンドルコート法又はディップコート法によって、ソルゲル原料溶液27を塗布する。この原料溶液27は、構成金属元素の有機金属化合物であるPb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(酢酸鉛)を0.10mol/l、Ti(i-OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(チタニウムイソプロポキシド)を0.05mol/l、Zr(i-OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(ジルコニウムイソプロポキシド)を0.05mol/l、そして安定剤であるNH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>(ジエタノールアミン:DEA)を1.4mol/lの配合量で、溶剤であるCH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH(メトキシエタノール)で希釈した溶液である。

【0068】次いで、原料溶液27を塗布したウェハを所定の温度(100～300℃、特に130～200℃)で加熱し、塗布した溶液の乾燥を行い、図9のように、乾燥ゲル膜37を形成する。

【0069】次いで、乾燥を完了したウェハをペロブスクイト結晶が形成する温度で酸化焼結し、図10のように、強誘電体薄膜17を全面に形成する。

【0070】次いで、図11のように、全面に形成した強誘電体薄膜17の不要な部分をドライエッティング法などによって除去し、下部電極16上にPZT強誘電体膜17を所定パターンに形成する。

【0071】次いで、図12のように、フォトリソグラフィによって、強誘電体薄膜17との接合部に上部電極8を所定パターンに形成する。上部電極8の形成に際して、Pt層、次にW拡散バリア層（いずれも図示せず）をPZT強誘電体膜17上に、その側壁（サイドウォール）部も覆うようにして形成してから、上部電極となる金属、例えばアルミニウム（又はPt）をスパッタ法などにより形成した後、所定のパターンに形成すると更に好ましい。

【0072】以上、本発明の実施例を説明したが、上述の実施例は本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【0073】例えば、上述した拡散バリア層18をW以外にもルテニウム（Ru）又はこれらの混合物で形成することができる。

【0074】また、上述した下部電極層16もPt-Ti以外にも、強誘電体薄膜の形成温度において熱力学的に安定なパラジウム（Pd）とTiとの金属間化合物を用いることができ、或いは、Pt-Pd-Tiの三元系としてもよい。下部電極は更に、Pt-Pb、Pd-PbやPt-Pb-Ti等で形成すれば、Pbの拡散を更に防止できるものと期待される。

【0075】下部電極層（例えばPt-TiやPd-Ti金属間化合物）中に、形成しようとする強誘電体材料の構成元素（例えばPb、Sr、Ba等）を混合させておくのも、これらの拡散を防ぐ上で効果的である。

【0076】上述したバリアメタル層もTiに限らず、タンタル（Ta）及び/又はタンタル合金、Ti-Ta等の他の金属で形成してよい。

【0077】また、上述した例では拡散バリア層18の下にバリアメタル層13を設けたが、これを逆にしてバリアメタル層13の下に拡散バリア層18を設けることもできる。また、その他のキャバシタ構成層の材質をはじめ、キャバシタ自体のパターン、配線若しくは接続構造等も上述した例に限らず、種々変更可能である。また、キャバシタは上述した縦方向への積層構造以外に、その積層方向は種々に変更してよい。

【0078】上述した各層の形成方法も様々に変更してよく、例えば、PZT膜17については、上述したゾルゲル原料溶液の成分として、酢酸鉛以外に、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛等の脂肪酸鉛や鉛-ジーノーブトキシド、鉛-ジーノーベントキシド等の鉛アルコキシドが使用可能である。

【0079】チタニウムイソプロポキシド以外に、チタン-テトラ-*n*-ブトキシド、チタン-テトラ-*n*-ベントキシド等のチタニウムアルコキシドや2-エチルヘキサン酸チタニウム、ナフテン酸チタニウム等の脂肪酸のチタン塩が使用可能である。

【0080】ジルコニウムイソプロポキシド以外に、ジルコニウム-テトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウム-

テトラ-*n*-ベントキシド等のジルコニウムアルコキシドや2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム等の脂肪酸のジルコニウム塩が使用可能である。

【0081】DEA以外にもジアロバノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン又はアセチルアセトン等の $\beta$ -ジケトンがそれぞれ単独に或いは併用して使用可能である。

【0082】更に、原料溶液の溶媒もメトキシエタノール以外に、イソプロバノール、*n*-ブタノール等が使用可能である。

【0083】PZT膜はゾルゲル法以外にも、スパッタリングやCVD等で形成することができる。他のキャバシタ構成層についても種々の方法で製膜可能である。

【0084】また、PZTをはじめ、本発明に使用する強誘電体の組成も種々変更してよい。また、その適用対象も上述したスタック型キャバシタに限らず、SiO<sub>2</sub>膜上に上述のスタック型キャバシタを設けてこのキャバシタの下部電極を延設してトランスマゲートのソース領域と接続する構造としてよいし、或いはスタック型ではなく、いわゆるトレンチ（溝）内にキャバシタを組み込んだ構造のキャバシタにも適用可能である。その他、上述した電極構造を半導体メモリの他の箇所に適用することもできる。

【0085】  
【発明の作用効果】本発明は上述した如く、第1の電極層と、この第1の電極層に接して形成されかつ少なくとも第1成分と第2成分とを含有する強誘電体層と、この強誘電体層を介して前記第1の電極層の対極電極として形成されかつ特定元素と前記第1成分及び/又は前記第2成分とこれらの化合物との少なくとも一方からなる第2の電極層と、この第2の電極層に接して形成されかつ前記第1成分に対する拡散バリアとして機能する拡散バリア層とを有するキャバシタを構成しているので、拡散バリア層の存在によって、強誘電体層の形成時においてその基本成分である第1成分が第2の電極層を介して拡散することを効果的に防止若しくは減少させることができる。

【0086】また、第2の電極層は上記した成分又は化合物で形成しているため、この第2の電極層の構成元素が既に熱力学的に安定した相をなしており、この結果、強誘電体層からはもはや第1成分又は第2成分が第2の電極層へ供給されがなく若しくはその供給量が大幅に減少する。

【0087】従って、強誘電体層の膜組成が維持され、化学量論比の強誘電体層が得られるため、優れた電気的特性（高残留分極密度、低抗電界強度、低リーク電流密度、高絶縁耐圧等）が得られると共に、強誘電体層の形成時に第1又は第2成分を過剰に供給する必要がないことから、製膜法の簡略化、安定化が図れ、強誘電体材料

11

の構成元素の半導体基板への拡散を防止してその電気的特性を保持でき、単純でありながら、強誘電体層の形成に対して安定な電極構造を形成できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるキャパシタの概略断面図である。

【図2】本発明の他の実施例によるキャパシタの概略断面図である。

【図3】同実施例による深さ方向の二次イオン強度分布図である。

【図4】同PZT薄膜を用いたキャパシタを組み込んだダイナミックRAMのメモリセルの拡大断面図(図5のIV-IV線断面図)である。

【図5】同メモリセルの拡大平面図である。

【図6】同メモリセルの製造方法の一工程段階の拡大断面図である。

【図7】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図8】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図9】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図10】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図11】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図12】同メモリセルの製造方法の更に他の一工程段階

12

の拡大断面図である。

【図13】従来例によるキャパシタの概略断面図である。

【図14】Pt/Ti膜のX線回折スペクトル図である。

【図15】Pt/Ti膜の別のX線回折スペクトル図である。

【図16】ゾルゲル法によりPZT薄膜を形成するときの乾燥温度による重量変化(TGA)を示すグラフである。

【図17】同深さ方向の二次イオン強度分布図である。

【図18】異なる条件下で得られた深さ方向のPb濃度分布図である。

【図19】Pt-Ti平衡状態図である。

【図20】Pt-Pb平衡状態図である。

## 【符号の説明】

1 … 基板

3 … N<sup>+</sup>型ソース領域

4 … N<sup>+</sup>型ドレイン領域

6、16 … 下部電極

7、17 … 強誘電体膜(PZT薄膜)

8 … 上部電極

13 … バリアメタル層

18 … 拡散バリア層

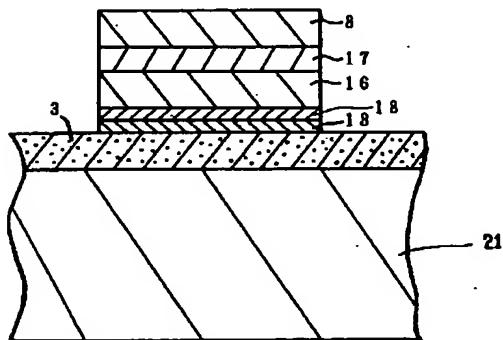
21 … 裸基板

CAP … キャパシタ

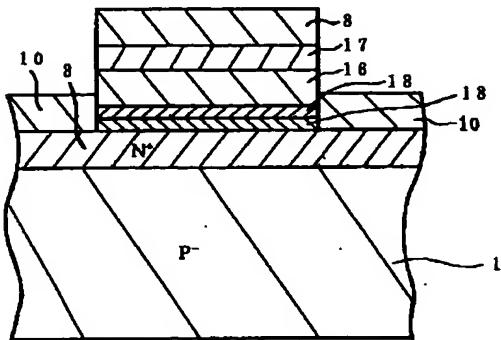
TR … トランスマジック

M-CEL … メモリセル

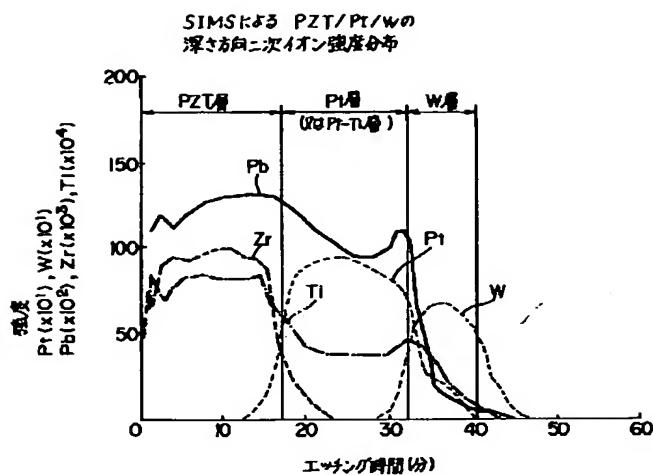
【図1】



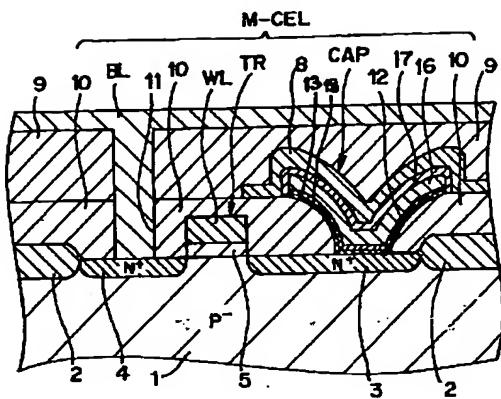
【図2】



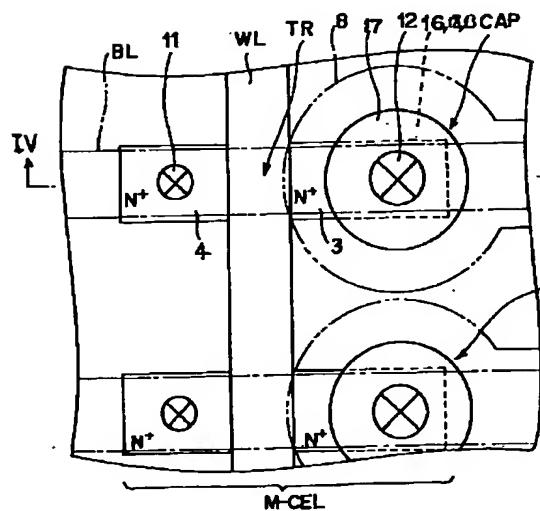
【図3】



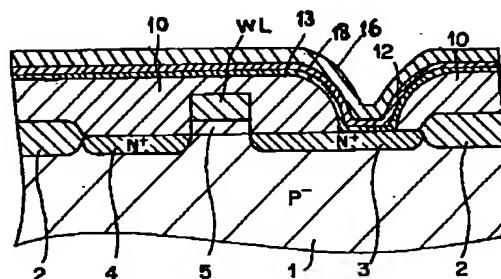
【図4】



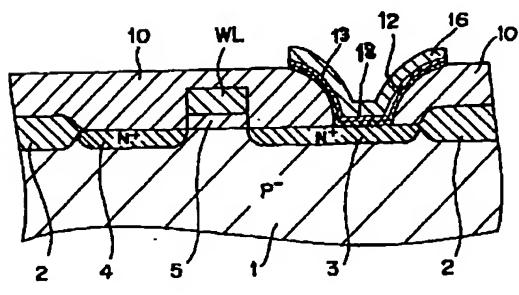
【図5】



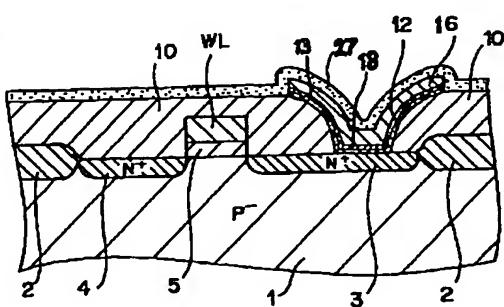
【図6】



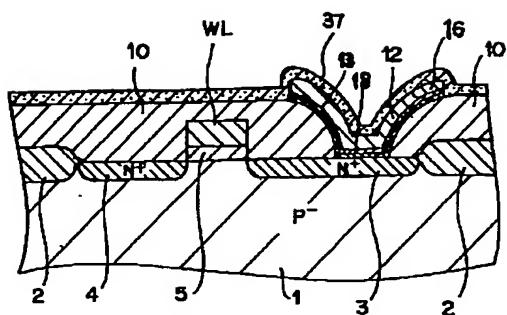
【図7】



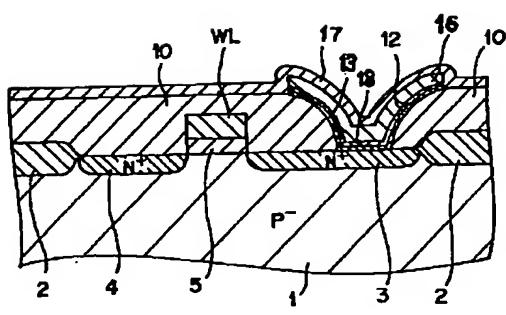
【図8】



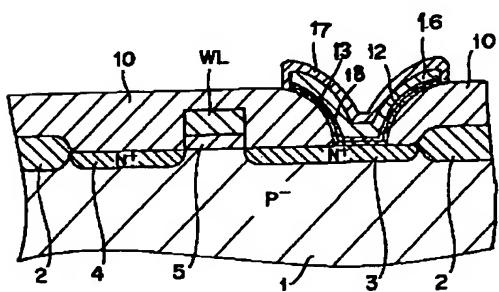
【図9】



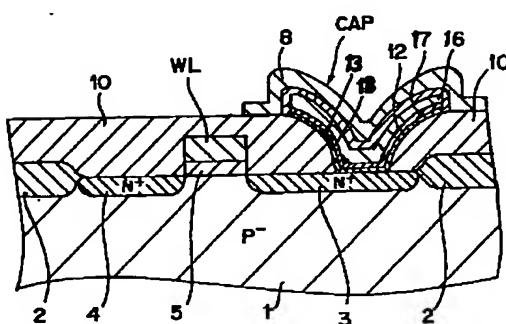
【図10】



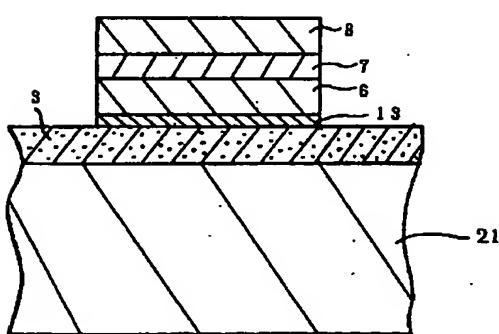
【図11】



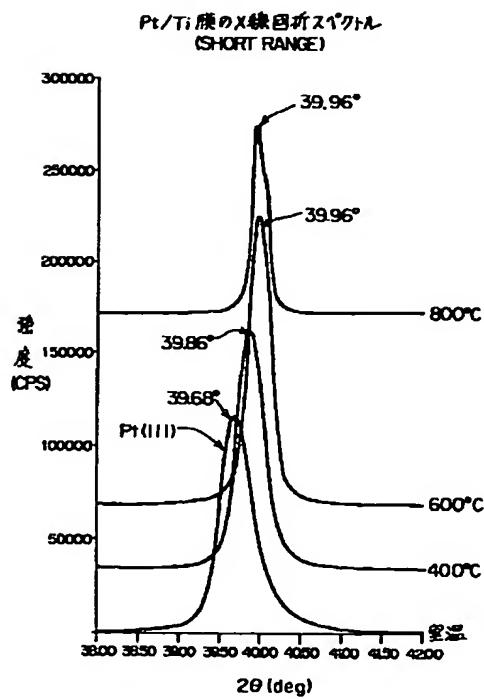
【図12】



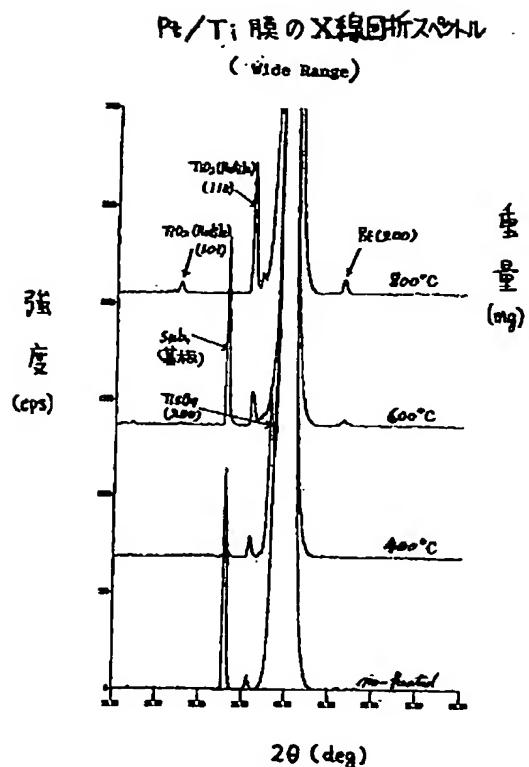
【図13】



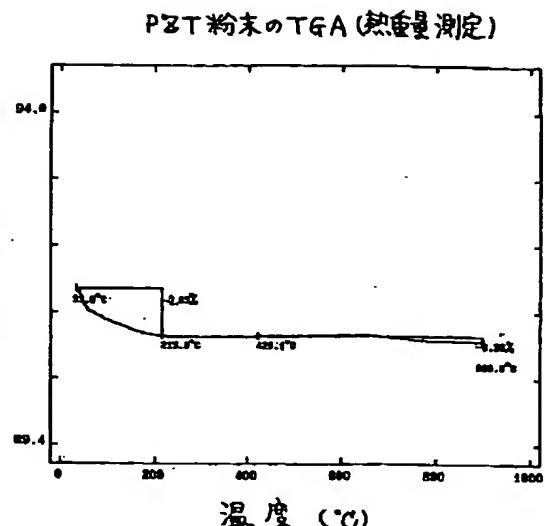
【図15】



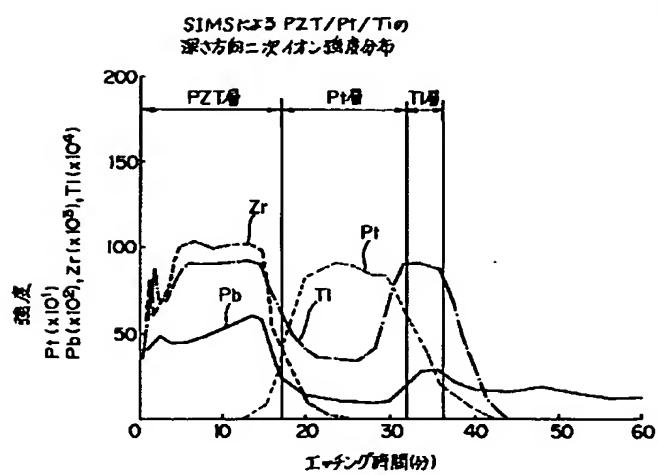
【図14】



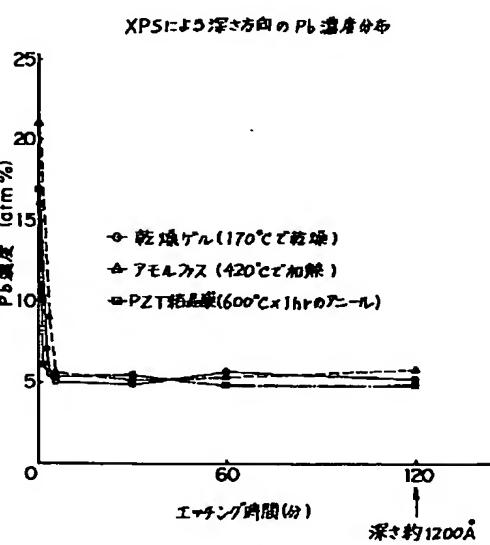
【図16】



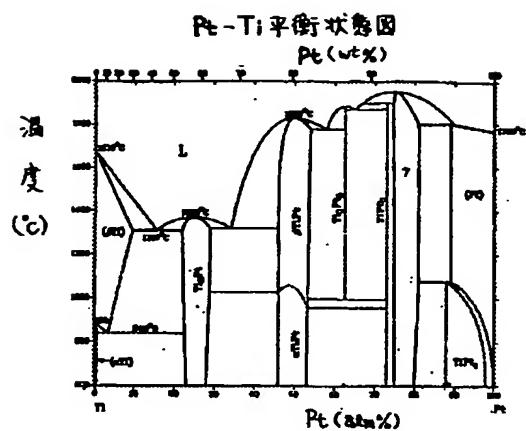
【図17】



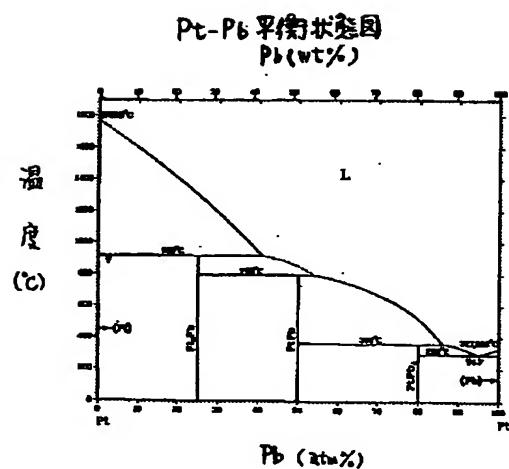
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの綴き

(72)発明者 西村 明俊  
茨城県稲敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・インスツルメンツ株式会社内

(72)発明者 沼田 乾  
茨城県稲敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・インスツルメンツ株式会社内